

# DENSIFICATION DE SUBSTRATS POREUX DISPOSES EN PILES ANNULAIRES PAR INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR A GRADIENT DE TEMPERATURE

Patent number: FR2754813

Publication date: 1998-04-24

Inventor: CHRISTIN FRANCOIS; LELUAN JEAN LUC; DOMBLIDES JEAN LUC;  
GOUJARD STEPHANE; ROBIN BROUSSE CHRISTIAN; THEBAULT  
JACQUES

Applicant: EUROP PROPULSION (FR)

Classification:

- international: C04B35/52; C04B35/80; C04B35/83; C23C16/44; C23C16/26; F16D69/02;  
F16D65/12

- european: C04B35/83; C23C16/04D; C23C16/26; C23C16/46; F16D69/02C

Application number: FR19960012692 19961018

Priority number(s): FR19960012692 19961018

Also published as:



WO9817599 (A1)

EP0946461 (A1)

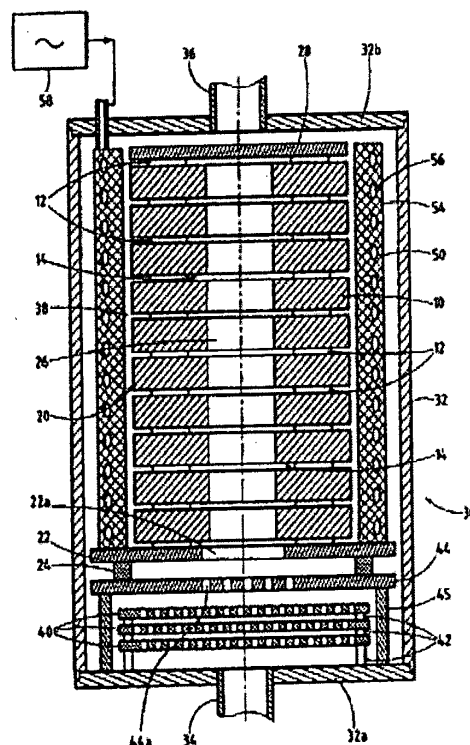
EP0946461 (B1)

DE69720256T (T2)

DE69720256D (T2)

## Abstract of FR2754813

The substrates (10) to be densified are arranged in at least one ring-shaped stack (20) which delimits an internal passage (26) with spaces provided between the substrates. The substrates are non-uniformly heated by establishing a temperature gradient within each substrate, for example by direct inductive coupling, such that parts of the substrates distant from their surfaces exposed to the gas phase have a temperature higher than that of the exposed surfaces. A gas phase containing at least one precursor of the material to be deposited is channelled into the reaction chamber (30) towards one of the two volumes constituted by the inside and the outside of the stack of substrates, at its end closest to the first longitudinal end of the chamber, the volume (26) in which the gas phase is channelled being closed at its end furthest from the first longitudinal end of the chamber.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 754 813**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **96 12692**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : C 04 B 35/52, C 04 B 35/80, 35/83, C 23 C 16/44,  
16/26, F 16 D 69/02, 65/12

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.10.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 24.04.98 Bulletin 98/17.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIÉTÉ EUROPÉENNE DE  
PROPULSION SOCIÉTÉ ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : CHRISTIN FRANÇOIS, GOUJARD  
STÉPHANE, ROBIN BROUSSE CHRISTIAN,  
DOMBLIDES JEAN LUC, LELUAN JEAN LUC et  
THEBAULT JACQUES.

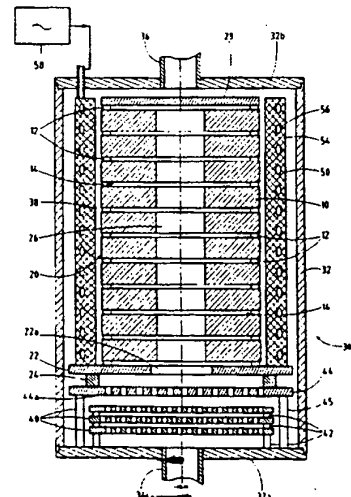
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤4 DENSIFICATION DE SUBSTRATS POREUX DISPOSÉS EN PILES ANNULAIRES PAR INFILTRATION  
CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR A GRADIENT DE TEMPERATURE.

⑤7 Les substrats (10) à densifier sont disposés en au  
moins une pile (20) annulaire qui délimite un passage inté-  
rieur (26) avec des espaces ménagés entre des substrats.  
Les substrats sont chauffés de façon non uniforme par éta-  
blissement d'un gradient de température au sein de cha-  
que substrat, par exemple par couplage inductif direct, de  
sorte que des parties des substrats éloignées de leurs sur-  
faces exposées à la phase gazeuse admise aient une tem-  
pérature supérieure à celle des surfaces exposées.

Une phase gazeuse contenant au moins un précurseur  
du matériau à déposer est canalisée dans la chambre de  
réaction (30) vers l'un des deux volumes constitués par l'inté-  
rieur et l'extérieur de la pile de substrats, à son extrémité  
la plus proche d'une première extrémité longitudinale de la  
chambre, le volume (26) dans lequel la phase gazeuse est  
canalisée étant fermé à son extrémité la plus éloignée de la  
première extrémité longitudinale de la chambre.



FR 2 754 813 - A1



La présente invention concerne un procédé d'infiltration chimique en phase vapeur pour la densification de substrats poreux disposés en piles annulaires, c'est-à-dire des substrats ayant sensiblement une forme de révolution avec un passage ou ouverture central qui sont disposés en au moins une pile délimitant un passage intérieur formé par les ouvertures centrales des substrats.

Le domaine d'application de l'invention est notamment la fabrication de pièces en matériau composite comprenant un substrat, ou préforme, poreux densifié par une matrice, en particulier la fabrication de disques de frein en matériau composite par densification de préformes fibreuses annulaires.

Pour la fabrication de pièces en matériau composite, en particulier de pièces en matériau composite thermostuctural constituées d'une préforme fibreuse en fibres réfractaires (fibres carbone ou céramique, par exemple) densifiée par une matrice réfractaire (carbone ou céramique, par exemple), il est courant de faire appel à des procédés d'infiltration chimique en phase vapeur. Des exemples de telles pièces sont des disques de freins, notamment de freins d'avions, en composite carbone-carbone (C-C).

La densification de substrats poreux par infiltration chimique en phase vapeur consiste à placer les substrats dans une chambre de réaction d'une installation d'infiltration et à admettre dans la chambre une phase gazeuse dont un ou plusieurs constituants forment un précurseur du matériau de la matrice à déposer au sein des substrats pour assurer leur densification. Les conditions d'infiltration, notamment composition et débit de la phase gazeuse, et température et pression dans la chambre, sont choisies pour permettre une diffusion de la phase gazeuse au sein de la porosité interne accessible des substrats afin que le matériau désiré y soit déposé par décomposition d'un constituant de la phase gazeuse ou réaction entre plusieurs constituants de celle-ci.

Les conditions d'infiltration chimique en phase vapeur du carbone pyrolytique, ou pyrocarbone, sont connues depuis longtemps de l'homme de l'art. Le précurseur du carbone est un alcane, un alkyle ou un alcène, généralement du propane, du méthane ou un mélange des deux. L'infiltration est réalisée à une température d'environ 1000°C sous une pression par exemple d'environ 1 kPa. Les conditions d'infiltration chimique en phase vapeur de matériaux autres que le carbone, notamment de matériaux céramiques, sont également bien connues. On pourra en particulier se référer au document FR-A-2 401 888.

Dans une installation industrielle d'infiltration chimique en phase vapeur, il est habituel de charger la chambre de réaction avec plusieurs substrats ou préformes à densifier simultanément, en utilisant un outillage de support. Lorsque les préformes sont annulaires, elles peuvent être disposées en pile(s) dans une direction longitudinale de la chambre de réaction. Les substrats sont portés à la température voulue par chauffage produit par un susceptible généralement en graphite qui délimite le volume interne de la chambre et qui forme un induit couplé électromagnétiquement avec un inducteur situé à l'extérieur de la chambre. La phase gazeuse contenant le ou les précurseurs de matériau à déposer au sein des préformes est admise à une extrémité longitudinale de la chambre, tandis que les gaz résiduels sont évacués à l'extrémité opposée d'où ils sont extraits par des moyens de pompage. La phase gazeuse est généralement préchauffée avant d'atteindre les préformes à densifier, par exemple par passage à travers des plateaux de préchauffage perforés.

L'infiltration chimique en phase vapeur est un processus de longue durée. Afin de satisfaire des impératifs de production à l'échelle industrielle, il est souhaité de pouvoir densifier simultanément un nombre de substrats aussi élevé que possible, tout en faisant en sorte que les substrats soient densifiés de la même façon. En particulier, il est nécessaire que tous les substrats parviennent à un même degré de densification avec une matrice ayant une même microstructure.

A cet effet, il est proposé dans la demande PCT/FR 96/00582 de disposer des préformes annulaires en une ou plusieurs piles qui s'étendent dans la direction longitudinale de la chambre de réaction et délimitent chacune un passage intérieur longitudinal. Les préformes dans chaque pile sont espacées mutuellement par des entretoises qui ménagent des espaces entre préformes tout en permettant le passage de la phase gazeuse entre l'intérieur et l'extérieur de la pile. La phase gazeuse, de préférence préchauffée, est canalisée vers l'un des deux volumes constitués par l'intérieur, ou l'extérieur, de la ou chaque pile, à une extrémité longitudinale de la chambre de réaction, le volume vers lequel la phase gazeuse est canalisée étant fermé à l'autre extrémité longitudinale de la chambre. La circulation de la phase gazeuse entre l'admission dans la chambre et l'évacuation hors de la chambre se fait de l'intérieur vers l'extérieur de la ou chaque pile, ou inversement, la phase gazeuse passant à travers les espaces entre préformes et diffusant au sein de ceux-ci, l'intérieur et l'extérieur de la ou chaque pile étant maintenus en équipression.

Un autre solution décrite dans le document US-A-5 480 678 consiste aussi à disposer des préformes annulaires en une pile qui s'étend dans la direction longitudinale de la chambre de réaction et délimite un passage intérieur longitudinal. Les préformes sont espacées mutuellement par des entretoises annulaires qui entourent complètement les ouvertures centrales des préformes. La phase gazeuse préchauffée est admise à une extrémité du passage intérieur longitudinal de la pile, lequel passage est fermé à son extrémité opposée. Il s'établit ainsi une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la pile forçant la phase gazeuse à traverser les préformes, aucun passage de fuite n'étant ménagé par les entretoises séparant les préformes.

L'installation d'infiltration chimique en phase vapeur isobare à flux dirigé et l'installation à gradient de pression à flux forcé évoquées ci-avant permettent de traiter un assez grand nombre de substrats poreux de façon sensiblement uniforme. Il est toutefois souhaitable d'apporter des améliorations, en particulier afin de réduire l'inhomogénéité de densification de chaque substrat.

En effet, si les substrats sont densifiés sensiblement de la même façon, un gradient de densification est observé au sein de chaque substrat, les zones des substrats éloignées des surfaces exposées en premier à la phase gazeuse étant moins densifiées. Il s'agit d'un phénomène bien connu, les zones des substrats dans lesquelles la phase gazeuse diffuse d'abord ayant tendance à se densifier plus rapidement. Il peut même se produire une obturation prématurée de la porosité au niveau des surfaces exposées en premier à la phase gazeuse, avant que le niveau souhaité de densification soit atteint au coeur des préformes. Il est alors nécessaire d'interrompre le processus de densification, de retirer les substrats partiellement densifiés de l'installation d'infiltration et de procéder à des opérations d'usinage, ou écroûtage, afin de rouvrir la porosité superficielle. Outre qu'elles augmentent de façon sensible la durée totale de la densification et entraînement des pertes de matière substantielles, ces opérations d'écroûtage imposent la réalisation de substrats ayant des dimensions supérieures à celles des pièces à réaliser, donc encombrants. Le taux de chargement des substrats à l'intérieur de la chambre de réaction est alors inférieur à ce qu'il pourrait être si des écroûtages n'étaient pas à réaliser.

Afin d'éviter ces inconvénients, il est proposé dans le document PCT/US 95/15039 de modifier le processus décrit dans US-A-5 480 678 en réalisant la densification en deux étapes, une première étape à gradient de pression et à flux forcé, comme dans US-A-5 480 678, et une deuxième étape soit par

infiltration chimique en phase vapeur isotherme isobare, soit en inversant la direction du flux forcé de phase gazeuse par rapport aux substrats, soit par densification par voie liquide (imprégnation par un précurseur de la matrice à l'état liquide et transformation du précurseur par traitement thermique). Il en résulte une certaine complication du processus global de densification, en particulier si celui-ci doit être interrompu et les substrats partiellement densifiés doivent être retirés de la chambre de réaction entre les deux étapes de densification.

La présente invention a pour but d'améliorer la densification par infiltration chimique en phase vapeur de substrats poreux disposés en piles annulaires, afin de réduire l'inhomogénéité de densification des substrats individuels, sans nécessité de conduire la densification en deux étapes distinctes.

Ce but est atteint grâce à un procédé du type comprenant :

- le chargement des substrats à densifier à l'intérieur d'une chambre de réaction d'une installation d'infiltration, les substrats étant disposés en au moins une pile annulaire qui s'étend dans une direction longitudinale de la chambre et qui délimite un passage intérieur avec des espaces ménagés entre des substrats ;
  - le chauffage des substrats ;
  - l'admission, au voisinage d'une première extrémité longitudinale de la chambre de réaction, d'une phase gazeuse contenant au moins un précurseur du matériau à déposer ;
  - la canalisation de la phase gazeuse admise dans la chambre de réaction vers l'un des deux volumes constitués par l'intérieur et l'extérieur de la ou des piles de substrats, à son extrémité la plus proche de la première extrémité longitudinale de la chambre, le volume dans lequel la phase gazeuse est canalisée étant fermé à son extrémité la plus éloignée de la première extrémité longitudinale de la chambre ; et
  - l'évacuation de gaz résiduels hors de la chambre de réaction ;
- procédé dans lequel, conformément à l'invention,
- les substrats sont chauffés de façon non uniforme par établissement d'un gradient de température au sein de chaque substrat, de sorte que des parties des substrats éloignées de leurs surfaces exposées à la phase gazeuse admise aient une température supérieure à celle des surfaces exposées.

Le processus d'infiltration chimique en phase vapeur avec gradient de température au sein des substrats à densifier est bien connu, en particulier afin de s'opposer à l'établissement d'un gradient de densification et à une obturation prématurée de la porosité au niveau des surfaces des substrats exposées à la phase

gazeuse. Le principe en est décrit en particulier dans un article de W.V. Kotlensky intitulé "A review of CVD carbon infiltration of porous substrates", 16th National SAMPE Symposium, 21 avril 1971, Anaheim, USA.

5 Alors que les processus d'infiltration chimique en phase vapeur à gradient de température ont été décrits en relation avec la densification de substrats unitaires, la déposante a pu mettre en évidence que, de façon surprenante, des processus de ce type peuvent parfaitement être mis en oeuvre avec une pluralité de substrats disposés en piles annulaires sans requérir de moyens complexes pour le chauffage hétérogène des substrats.

10       Avantageusement, le chauffage est réalisé par couplage inductif direct entre un inducteur et les substrats à densifier, ceux-ci étant en une matière conductrice de l'électricité. Des procédés d'infiltration chimique en phase vapeur avec couplage direct entre un inducteur et un substrat en fibres conductrices de l'électricité, notamment en fibres de carbone ou graphite, ou en fibres revêtues de  
15 carbone ou de graphite, sont décrits dans les documents WO-A-95/11867, WO-A-95/11868 et WO-A-95/11869 de la demanderesse.

Un inducteur est disposé autour de la ou chaque pile annulaire de substrats, de préférence à l'intérieur de la chambre de réaction. Il est alors par exemple constitué par une bobine d'induction refroidie noyée dans un isolant  
20 thermique, tel qu'un ciment. De la sorte, un échauffement préjudiciable de la bobine est évité, et l'ensemble constitué par la bobine et l'isolant est à une température trop basse pour que des dépôts parasites provenant de la phase gazeuse puissent s'y former. En outre, un refroidissement des faces des substrats situées au regard de l'inducteur refroidi favorise l'établissement d'un gradient thermique avec  
25 les zones les plus chaudes situées au coeur des substrats, en dépit de l'effet de peau inhérent au couplage inductif.

La fréquence d'alimentation de l'inducteur est choisie en fonction de l'emplacement désiré pour les parties les plus chaudes des substrats, en tenant compte de l'effet de peau, des caractéristiques électriques et thermiques des  
30 substrats et du refroidissement des surfaces des substrats par radiation et/ou convection. Cette fréquence est typiquement comprise entre 150 Hz et 10 000 Hz, de préférence entre 1 000 et 2 000 Hz.

De préférence, le volume dans lequel la phase gazeuse est canalisée est fermé par un isolant thermique à son extrémité la plus éloignée de celle où la phase  
35 gazeuse est admise. De la sorte, on évite des déperditions thermiques en bout de



pile et on maintient des mêmes conditions de température des substrats d'un bout à l'autre de la pile dans la direction longitudinale de la chambre de réaction.

Le procédé selon l'invention est remarquable en ce que la densification est réalisée en une seule fois, sans interruption, c'est-à-dire sans nécessiter un arrêt  
5 intermédiaire pour réaliser un écroûtage des substrats ou pour passer d'une première à une deuxième phase de densification.

L'absence d'écroûtage permet en outre d'utiliser des substrats dont les dimensions sont proches de celles des pièces à réaliser. La minimisation des surépaisseurs nécessaires, selon l'art antérieur, dans des parties des substrats  
10 destinées à être sacrifiées lors de l'écroûtage fait qu'à volume utile égal dans la chambre de réaction un plus grand nombre de substrats peuvent être densifiés simultanément.

Des modes de réalisation de l'invention seront décrits ci-après, à titre indicatif mais non limitatif, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- 15 - la figure 1 est une vue très schématique illustrant la mise en oeuvre d'un procédé conforme à l'invention pour une densification de substrats en pile annulaire avec flux dirigé de phase gazeuse réactionnelle ;
- la figure 2 est une vue d'un détail de la figure 1 ;
- la figure 3 est une courbe illustrant le gradient de température au sein  
20 d'un substrat de la figure 1 ;
- les figures 4 et 5 illustrent très schématiquement deux variantes du procédé de la figure 1
- la figure 6 est une vue très schématique illustrant la mise en oeuvre d'un procédé conforme à l'invention pour une densification de substrats en pile  
25 annulaire avec flux forcé de phase gazeuse réactionnelle ;
- la figure 7 est une vue d'un détail de la figure 6 ; et
- la figure 8 est une courbe illustrant le gradient de température au sein d'un substrat de la figure 6.

Dans la description qui suit, on envisage la densification de substrats  
30 poreux constitués par des préformes annulaires de disques de frein en matériau composite carbone-carbone. Toutefois, le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre sur d'autres types de substrats, dès lors qu'il s'agit de substrats poreux présentant un passage ou ouverture central et susceptibles d'être disposés en pile annulaire.

35 La figure 1 montre un changement de préformes annulaires poreuses  
10 en fibres de carbone, destinées à être densifiées par une matrice de carbone

pyrolytique, par exemple des préformes de disques de freins d'avions. Elles sont constituées de strates de fibres de carbone superposées et liées entre elles par aiguilletage. Un procédé de réalisation de préformes en fibres de carbone constituées de strates empilées à plat et aiguilletées est décrit notamment dans le document US-A-4 790 052.

Les préformes 10 sont disposées en une pile verticale 20 à l'intérieur d'une chambre de réaction 30 entourée par une enceinte 32 d'axe vertical munie d'un fond 32a et d'un couvercle 32b.

La phase gazeuse contenant un ou plusieurs précurseurs du carbone est introduite dans la chambre 30 par une conduite d'alimentation 34 traversant le fond 32a. La phase gazeuse donnant du carbone pyrolytique est par exemple constituée de propane et de gaz naturel, précurseurs du carbone. Les gaz résiduels sont extraits à la partie supérieure de la chambre 30, au moyen d'une conduite d'évacuation 36 traversant le couvercle 32b. La conduite d'évacuation 36 est reliée à un dispositif de pompage (non représenté) permettant d'établir la pression désirée dans la chambre.

La phase gazeuse pénétrant dans la chambre 30 est éventuellement préchauffée par passage à travers des plateaux de préchauffage perforés 40 espacés les uns des autres et du fond 32a par des entretoises 42. Les plateaux 40 et entretoises 42 sont par exemple en graphite.

La phase gazeuse préchauffée peut passer à travers un plateau diffuseur 44 qui repose sur le fond 32a par l'intermédiaire de pieds 45. Le plateau diffuseur 44 présente une pluralité de passages 44a régulièrement espacés afin de répartir la phase gazeuse de façon uniforme.

La pile 20 repose sur un plateau support 22 qui repose sur le plateau diffuseur 44 par l'intermédiaire d'une cale annulaire 24. Le plateau support 22 est muni d'un trou central 22a. Les préformes empilées 10 sont alignées verticalement avec le trou 22a qui a un diamètre égal ou légèrement supérieur au diamètre interne des préformes 10. Ainsi, la pile 20 de préformes alignées verticalement définit un passage central 26 en forme de cheminée constitué par les ouvertures centrales des préformes. Le passage 26 est obturé à sa partie supérieure par un écran plein 28.

Les éléments intercalaires 12, ou entretoises, de faible épaisseur, sont disposés dans la pile 20 entre les préformes 10 ou au moins entre les groupes de préformes empilées. Les entretoises 12 se présentent par exemple sous forme de barrettes disposées radialement ménageant une communication entre l'intérieur et l'extérieur de la pile. Des entretoises semblables sont aussi disposées entre le

plateau support 22 et la première préforme qui repose sur celui-ci, et entre l'écran 28 et la dernière préforme de la pile 20. Chaque espace 14 ainsi ménagé par les entretoises 12 offre des passages de fuite 16 pour la phase gazeuse entre l'intérieur et l'extérieur de la pile 20 (figure 2). Ainsi, la pression entre le passage central 26 et le volume interne de la chambre 30 est équilibrée et la phase gazeuse peut diffuser au sein des préformes 10 à partir des faces planes principales de celles-ci.

La phase gazeuse préchauffée issue du plateau diffuseur 44 est canalisée vers le volume constitué par le passage central 26 de la pile 20. A cet effet, la cale 24 disposée entre le plateau support 22 et le plateau diffuseur 44 est une bague pleine de diamètre interne égal ou supérieur à celui du trou 22a et entoure celui-ci. Le plateau diffuseur 44 est muni de perforations uniquement au regard du passage 26. La phase gazeuse canalisée dans le passage 26 circule de l'intérieur vers l'extérieur de la pile 20, et parvient dans le volume 38 de la chambre 30, extérieur à la pile 10, d'où elle est évacuée par la conduite d'évacuation 36.

Le chauffage des préformes à la température désirée pour réaliser l'infiltration chimique en phase vapeur est produit au moyen d'un inducteur 50 entourant la pile 20 à l'intérieur de la chambre 30, et de même axe vertical que la pile 20.

L'inducteur 50 repose sur le support 22 et comprend une bobine d'induction 52 noyée à l'intérieur d'un manchon 54 en matériau réfractaire isolant thermique, par exemple en un ciment. La bobine est par exemple formée par un enroulement creux 56 parcouru par un fluide de refroidissement, par exemple de l'eau et relié à un échangeur de chaleur (non représenté) à l'extérieur de la chambre 30. La bobine 52 est alimentée électriquement par liaison à un circuit d'alimentation 58. En variante, il est possible d'utiliser pour la bobine un conducteur plein, et de loger un circuit de refroidissement séparé dans le manchon 54.

Avec cette disposition, le chauffage des préformes 10 est réalisé par couplage inductif direct entre chaque préforme et la bobine 52. Comme décrit dans le document WO-A-95/11869 déjà cité, des préformes fibreuses en fibres de carbone aiguilletées conviennent bien pour assurer un couplage direct satisfaisant, dès lors que le taux volumique de fibres, c'est-à-dire le pourcentage du volume des préformes effectivement occupé par les fibres, est de préférence d'au moins 20 %, voire au moins 25 %.

Il est bien connu que le chauffage d'un corps par induction est produit par effet Joule, par les courants induits, et que ceux-ci se concentrent en surface

(effet de peau). Ce phénomène de concentration en surface est d'autant plus marqué que la fréquence du courant alimentant l'inducteur est élevée.

Dans le cas présent, en dépit de l'effet de peau, par le choix d'une fréquence convenable et en tenant compte du refroidissement des faces latérales des préformes par radiation au regard de l'inducteur refroidi, il est possible d'obtenir un gradient de température au sein des préformes ayant le profil illustré par la figure 3. Le long d'un rayon des préformes, entre la circonférence intérieure et la circonférence extérieure, la température croît d'une température  $T_{m1}$  à une température  $T_{max}$ , au voisinage du diamètre médian, et décroît ensuite jusqu'à une température  $T_{m2}$ .

La fréquence la plus adaptée pour obtenir un tel gradient dépend de plusieurs paramètres : nature exacte des fibres, dimension des préformes en direction radiale, valeurs de résistivité électrique et de conductivité thermique...

A titre indicatif, pour une préforme aiguilletée en fibres de carbone, la fréquence optimale se trouve dans la gamme d'environ 150 Hz à environ 10 000 Hz, selon le taux de fibres et la dimension radiale des préformes. La puissance fournie à l'inducteur est choisie pour que la température  $T_{max}$  soit au moins égale à celle nécessaire à la formation d'un dépôt du matériau souhaité pour la matrice, par exemple maintenue à une valeur d'environ 1050°C avec le précurseur propane. Les températures  $T_{m1}$  et  $T_{m2}$  peuvent présenter un écart d'au moins 100°C avec  $T_{max}$ , au moins au début du processus d'infiltration. Au fur et à mesure de l'infiltration, le front de densification progresse depuis la circonférence médiane des préformes vers les circonférences intérieure et extérieure, et les écarts entre  $T_{max}$ , d'une part, et  $T_{m1}$  et  $T_{m2}$ , d'autre part, vont en décroissant.

Le plateau support 22, la cale 24, les entretoises 12 et l'écran 28 sont en un matériau non susceptible de se coupler avec l'inducteur 50, par exemple en oxyde réfractaire tel que l'alumine ou la silice, ou en céramique. Ce matériau peut être massif ou être constitué par une texture fibreuse compacte, par exemple un feutre dense. Par leur caractère isolant thermique, le plateau support 22 et l'écran 28 s'opposent à des déperditions thermiques aux extrémités de la pile 20. De la sorte, toutes les préformes 10 sont soumises aux mêmes conditions de température.

Par ailleurs, on notera qu'un gradient de température est établi entre les circonférences intérieure et extérieure des préformes 10, mais non entre leurs faces planes principales. De la sorte, une température sensiblement égale peut être observée le long d'une ligne verticale de la pile 20. De plus, dans chaque zone

élémentaire verticale d'une préforme, sur l'épaisseur de celle-ci, la densification se produit de façon isobare et isotherme.

### **EXEMPLE**

5            Un chargement tel qu'illustré par la figure 1 a été réalisé avec des préformes annulaires de disques de frein en fibres de carbone à précurseur polyacrylonitrile préoxydé. Les préformes sont formées de strates de fibres de carbone superposées et aiguilletées comme décrit dans le document US-A-4 790 052, le taux volumique de fibres étant égal à 25 %.

10           Les préformes sont toutes de mêmes dimensions, à savoir un diamètre intérieur de 120 mm, un diamètre extérieur de 370 mm et une épaisseur de 40 mm. Des espaces de 3 mm sont ménagés entre préformes empilées au moyen d'entretoises en silice.

            Un ensemble de 6 préformes est densifié simultanément en utilisant  
15           une phase gazeuse constituée, en volume, de 25 % de propane et 75 % de gaz naturel. L'inducteur est alimenté sous une fréquence de 1 500 Hz et à une puissance permettant de porter les zones les plus chaudes des préformes à une température de 1030°C. la température la plus élevée est contrôlée au moyen d'un capteur situé au niveau de la circonférence médiane d'une préforme. Les  
20           températures minimales, au niveau des circonférences intérieure et extérieure, mesurées au moyen de capteurs, sont égales à environ 930°C à 950°C au début du processus d'infiltration.

            La densification est poursuivie jusqu'à laisser une porosité résiduelle de 10 %. La durée nécessaire est de 300 heures. Une observation au microscope  
25           optique d'un échantillon découpé dans un disque obtenu montre une densification satisfaisante.

            A titre de comparaison, un processus de densification conduit sur un chargement de préformes identiques, mais dans des conditions isothermes isobares, sensiblement comme décrit dans le document PCT/FR 96/00582, a nécessité un  
30           écroûtage intermédiaire et une durée totale de 800 heures pour parvenir au même niveau de densification.

            La figure 4 illustre une variante de mise en oeuvre du procédé de la figure 1.

            Selon cette variante, plusieurs piles verticales 20, 20', 20" de préformes  
35           10 sont disposées dans la même chambre de réaction 30. Chaque pile 20, 20', 20"

est entourée par un inducteur 50, 50', 50" qui lui est propre. Des écrans (non représentés) peuvent être disposés afin d'éviter des interactions entre inducteurs.

Les piles 20, 20', 20" et inducteurs 50, 50', 50" reposent sur le même plateau support 22. Celui-ci est muni de trous 22a, 22'a, 22"a alignés  
5 verticalement avec les passages centraux 26, 26', 26" des piles de préformes. La phase gazeuse issue du plateau diffuseur 22 est canalisée vers les passages 26, 26', 26". A cet effet, les cales 24, 24', 24" disposées entre le plateau support 22 et le plateau diffuseur 44 sont des bagues qui entourent les trous 22a, 22'a, 22"a, et le plateau diffuseur 44 est muni de perforations 44a uniquement au regard des  
10 passages 26, 26', 26". Des écrans 28, 28', 28" obturent les passages 26, 26', 26" à leur extrémité supérieure.

De la sorte, la phase gazeuse canalisée vers les passages 26, 26', 26" s'écoule de l'intérieur des piles 20, 20', 20" vers l'extérieur, dans le volume 38 d'où elle est évacuée à travers la conduite d'évacuation 36. Un plateau supérieur perforé  
15 46 peut être disposé au-dessus des piles 20, 20', 20" afin d'homogénéiser l'écoulement des gaz résiduels dans le volume 38. Le plateau 46 repose sur les écrans 28, 28', 28" par des pieds 48 en matériau réfractaire non conducteur de l'électricité, identique par exemple au matériau du plateau support 22, des entretoises 12 entre les préformes 10, et des écrans 28.

La variante de réalisation de la figure 4 permet d'augmenter le nombre de préformes densifiées simultanément. Il est envisageable aussi, comme montré par la figure 5, de disposer plusieurs piles verticales 20, 20' de préformes 10, avec leurs inducteurs associés 50, 50', le long d'un même axe vertical dans la chambre de réaction 30. Les piles et inducteurs reposent sur des supports respectivement  
25 inférieur 22 et intermédiaire 22' munis de trous 22a, 22'a alignés avec les ouvertures centrales des préformes pour former un passage continu 26 où la phase gazeuse est canalisée. Le passage 26 est fermé à son extrémité supérieure par un écran 28. Le support intermédiaire 22' repose sur le support inférieur 22 par l'intermédiaire de pieds 23. Les inducteurs 50, 50' sont formés de bobines  
30 cimentées refroidies par eau. Les circuits d'alimentation électrique et de refroidissement des inducteurs sont reliés en série à travers le plateau support intermédiaire 22'. Bien entendu, les variantes de réalisation des figures 4 et 5 peuvent être combinées en disposant dans une même chambre de réaction plusieurs ensembles comprenant chacun plusieurs piles verticales de préformes alignées  
35 verticalement.

Les figures 6 et 7 illustrent un autre mode de mise en oeuvre de l'invention dans le cas d'une infiltration chimique en phase vapeur avec flux forcé établissant un gradient de pression au sein des préformes à densifier.

Le mode de réalisation de la figure 6 se distingue de celui de la figure 1 par le fait que les entretoises 112 entre les préformes 110 sont constituées de bagues pleines qui isolent les espaces 114 entre préformes de l'extérieur de la pile 120, les bagues étant disposées au niveau de la périphérie des préformes.

La phase gazeuse admise par la conduite d'alimentation 134 qui traverse le fond 132a de la chambre de réaction 130 est préchauffée par passage à travers les plateaux de préchauffage perforés 140. La phase gazeuse passe ensuite à travers le plateau diffuseur 144 et parvient au passage interne 126 de la pile 120 à travers le trou central 122a du plateau support 122. Le plateau support 122 repose sur le plateau diffuseur 144 par l'intermédiaire d'une entretoise 124 en forme de bague entourant le trou 122a. Le passage 126 est fermé à sa partie supérieure par un écran 128.

Le chauffage des préformes est réalisé par couplage inductif direct au moyen d'un inducteur 150 cimenté refroidi par circulation d'eau, identique à l'inducteur 50 de la figure 1.

La phase gazeuse parvenant dans le passage interne 126 de la pile de préformes ne peut s'écouler vers le volume 138 de la chambre 130 extérieur à la pile qu'en diffusant à travers les préformes 110 (figure 7). La perte de charge qui en résulte se traduit par une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la pile. Les gaz résiduels sont extraits du volume 138 par une conduite d'évacuation 136 traversant le couvercle 132b.

Le chauffage inductif des préformes engendre au sein de celles-ci un gradient de température. Il est souhaitable que les zones les plus chaudes des préformes 110 soient éloignées des surfaces qui sont les premières au contact de la phase gazeuse. Le dépôt de la matrice se faisant préférentiellement dans les parties les plus chaudes, on peut ainsi favoriser la densification des préformes dans leurs parties voisines de leur périphérie et éviter un colmatage prématuré de la porosité au niveau des surfaces exposées à la phase gazeuse. Le profil de température le long d'un rayon d'une préforme, entre la circonférence intérieure et la circonférence extérieure a de préférence l'allure représentée sur la figure 8. La température croît d'une valeur  $T_{m1}$ , au niveau de la circonférence intérieure, jusqu'à un maximum  $T_{max}$  dans une zone plus proche de la circonférence extérieure que de la circonférence intérieure, et décroît jusqu'à une valeur  $T_{m2}$  au niveau de la

circonférence extérieure qui fait face à l'inducteur refroidi. Un tel profil peut être obtenu en favorisant l'effet de peau de façon plus prononcée que dans le cas de la figure 3. Dans des conditions d'infiltration analogues (même précurseur de carbone), les valeurs de  $T_{max}$ , d'une part, et de  $T_{m1}$  et  $T_{m2}$ , d'autre part, peuvent être proche de celles de  $T_{max}$ , et de  $T_{m1}$  et  $T_{m2}$  du mode de réalisation des figures 1 à 3.

Les gaz résiduels parvenus à l'extérieur de la pile 120 sont extraits du volume 138 de la chambre par une conduite d'évacuation passant à travers le couvercle 132b.

Des variantes de mise en oeuvre du procédé de la figure 6, avec plusieurs piles verticales munies de leurs inducteurs correspondants et disposées dans une même chambre de réaction, peuvent être réalisées, d'une façon semblable à celle décrite en référence aux figures 4 et 5, les espaces entre préformes dans les piles étant toutefois fermés pour ne pas ménager de passages de fuite.

Dans ce qui précède, on a envisagé le cas où la phase gazeuse est admise à l'intérieur des piles de préformes, et s'écoule vers l'extérieur, en flux dirigé ou en flux forcé. Il est possible de prévoir une circulation inverse. La phase gazeuse est alors canalisée dans le volume de la chambre situé à l'extérieur de la ou des piles de préformes, volume fermé à son extrémité opposée à celle d'admission de la phase gazeuse. Les gaz résiduels sont alors extraits du ou des volumes intérieurs des piles.

De plus, bien que les fibres de carbone soient préférées pour former des préformes ayant les caractéristiques souhaitées de résistivité électrique et conductivité thermique, d'autres fibres peuvent convenir, telles que des fibres de graphite, ou d'autres fibres, de préférence réfractaires, telles que des fibres en céramique, revêtues de carbone ou de graphite.

De plus encore, des préformes réalisées autrement que par empilement et aiguilletage de strates peuvent être utilisées, par exemple des préformes de feutre ayant un taux volumique de fibres relativement élevé, égal de préférence à au moins 15 %, de préférence encore au moins 25 %.

Enfin, dans les cas où la chambre de réaction contient une seule pile verticale de préformes ou plusieurs piles verticales superposées, il est possible de disposer l'inducteur ou les inducteurs à l'extérieur de la chambre de réaction. La paroi de la chambre entourant la pile ou les piles de préformes est alors réalisée en un matériau réfractaire transparent aux ondes électromagnétiques, par exemple en silice. Cette disposition permet d'utiliser une phase gazeuse non nécessairement



chimiquement compatible avec le matériau du manchon 54, par exemple une phase gazeuse contenant du méthyltrichlorosilane, précurseur du carbure de silicium.

## REVENDECATIONS

1 - Procédé d'infiltration chimique en phase vapeur pour la densification de substrats poreux présentant une ouverture centrale, le procédé  
5 comprenant :

- le chargement des substrats à densifier à l'intérieur d'une chambre de réaction d'une installation d'infiltration, les substrats étant disposés en au moins une pile annulaire qui s'étend dans une direction longitudinale de la chambre et qui délimite un passage intérieur avec des espaces ménagés entre des substrats ;
  - 10 - le chauffage des substrats ;
  - l'admission, au voisinage d'une première extrémité longitudinale de la chambre de réaction, d'une phase gazeuse contenant au moins un précurseur du matériau à déposer ;
  - la canalisation de la phase gazeuse admise dans la chambre de réaction vers l'un  
15 des deux volumes constitués par l'intérieur et l'extérieur de la ou des piles de substrats, à son extrémité la plus proche de la première extrémité longitudinale de la chambre, le volume dans lequel la phase gazeuse est canalisée étant fermé à son extrémité la plus éloignée de la première extrémité longitudinale de la chambre ; et
  - 20 - l'évacuation de gaz résiduels hors de la chambre de réaction ;
- caractérisé en ce que
- les substrats sont chauffés de façon non uniforme par établissement d'un gradient de température au sein de chaque substrat, de sorte que des parties des substrats éloignées de leurs surfaces exposées à la phase gazeuse admise aient  
25 une température supérieure à celle des surfaces exposées.

2 - Procédé selon la revendication 1 pour la densification de substrats annulaires, caractérisé en ce qu'un gradient de température est établi entre une partie des substrats située entre leurs circonférences intérieure et extérieure et des parties des substrats situées au voisinage des circonférences intérieure et extérieure.

30 3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les substrats sont portés sensiblement à la même température le long d'une ligne parallèle à la direction longitudinale de la chambre.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on charge les substrats à l'intérieur de la chambre de réaction  
35 en plusieurs piles annulaires.

5 – Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on charge les substrats à l'intérieur de la chambre de réaction en formant au moins un ensemble comprenant plusieurs piles annulaires alignées dans la direction longitudinale de la chambre et ayant des passages intérieurs communiquant entre eux.

5           6 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le chauffage des substrats d'une pile est réalisé par couplage inductif direct avec un inducteur entourant la pile.

7 – Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on place un inducteur autour de la ou chaque pile, à l'intérieur de la chambre de réaction.

10           8 – Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise un inducteur comprenant une bobine d'induction refroidie par circulation d'un fluide.

9 – Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on place un inducteur autour de la ou chaque pile, à l'extérieur de la chambre de réaction.

15           10 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que l'on alimente l'inducteur par un courant dont la fréquence est comprise entre 150 Hz et 10 000 Hz.

20           11 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on ferme le volume dans lequel la phase gazeuse est canalisée par un isolant thermique à l'extrémité de la pile opposée à celle où la phase gazeuse est admise.

25           12 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on ménage entre des substrats formant une pile annulaire des espaces faisant communiquer l'intérieur de la pile avec l'extérieur de la pile, de sorte que la phase gazeuse peut circuler dans ces espaces entre l'intérieur et l'extérieur de la pile, ou inversement.

30           13 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on ménage entre des substrats formant une pile annulaire des espaces fermés, de sorte que la circulation de la phase gazeuse entre l'intérieur et l'extérieur de la pile, ou inversement, se fait de façon forcée à travers les substrats.

14 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la phase gazeuse est canalisée vers le volume constitué par l'intérieur de la ou des piles de substrats et les gaz résiduels sont évacués du volume constitué par l'extérieur de la ou des piles de substrats.

35           15 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 pour la réalisation de disques de freins en matériau composite carbone-carbone,

caractérisé en ce que l'on forme au moins une pile annulaire de substrats constitués par des préformes annulaires de disques de frein en fibres de carbone et l'on admet dans la chambre de réaction une phase gazeuse contenant au moins un précurseur de carbone pyrolytique.

- 5            16 – Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que les préformes sont formées de strates de fibres de carbone aiguilletées.

17 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que les substrats poreux sont des substrats fibreux ayant un taux volumique de fibres au moins égal à 15 %.

1/6

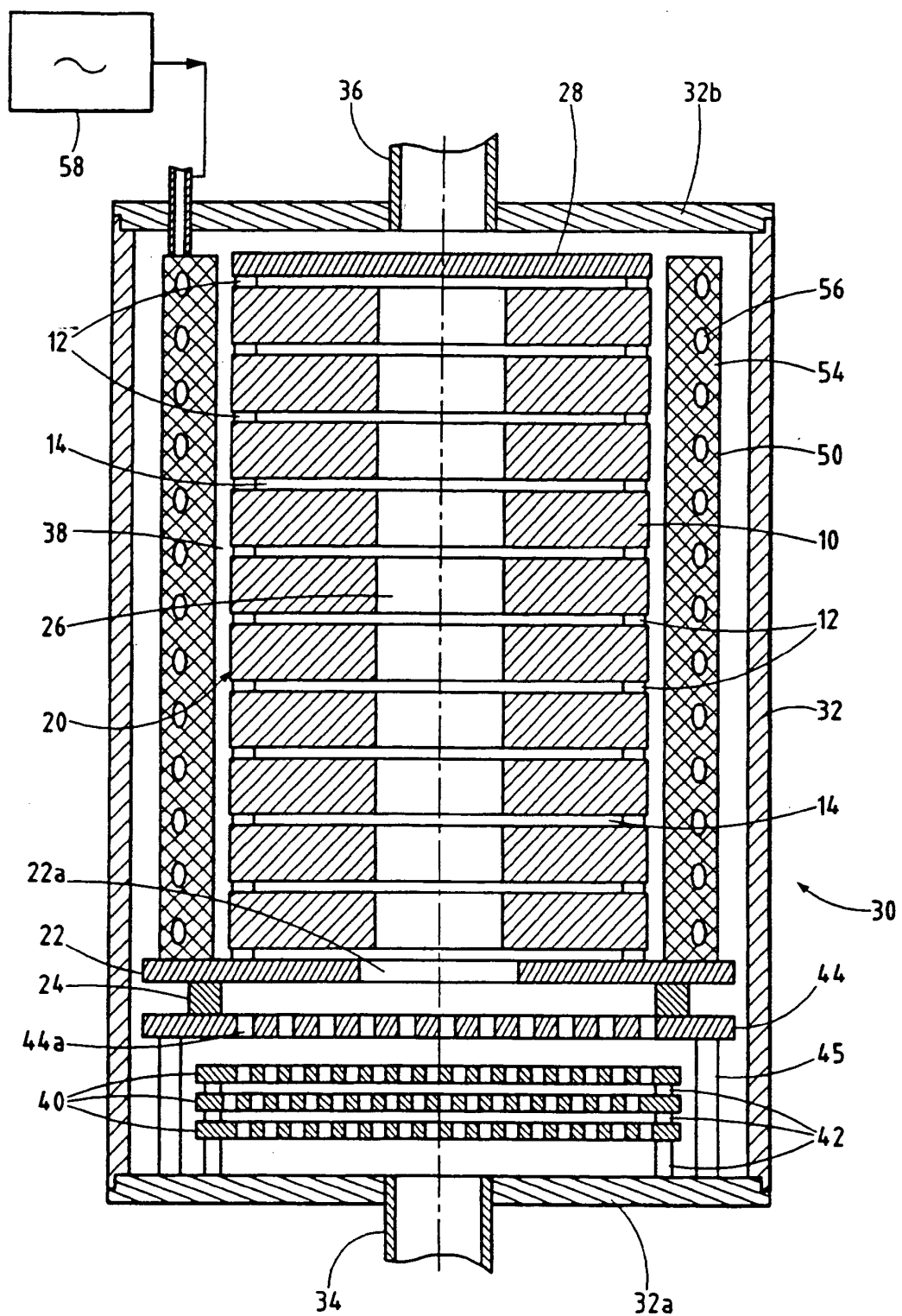


FIG.1

2/6

FIG. 2

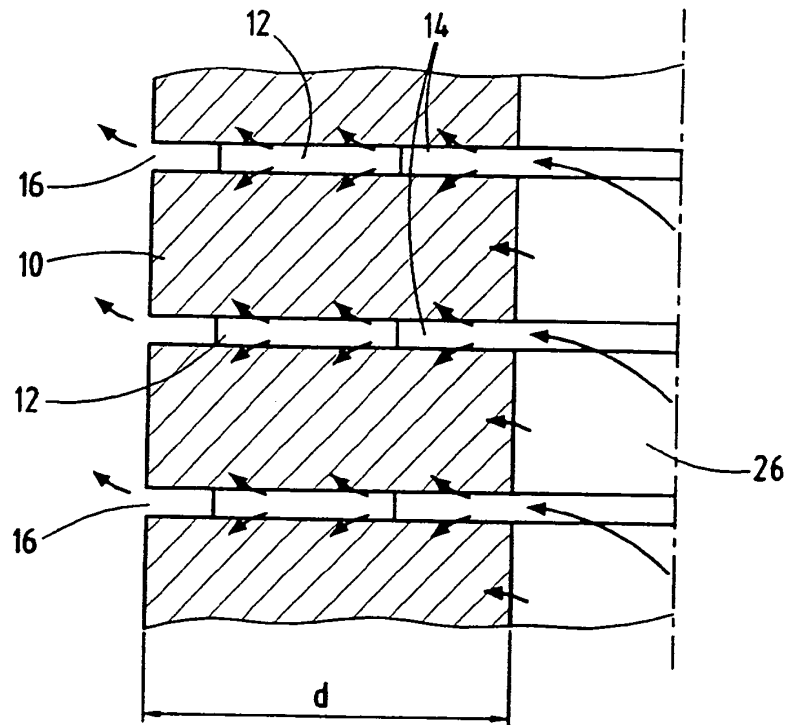
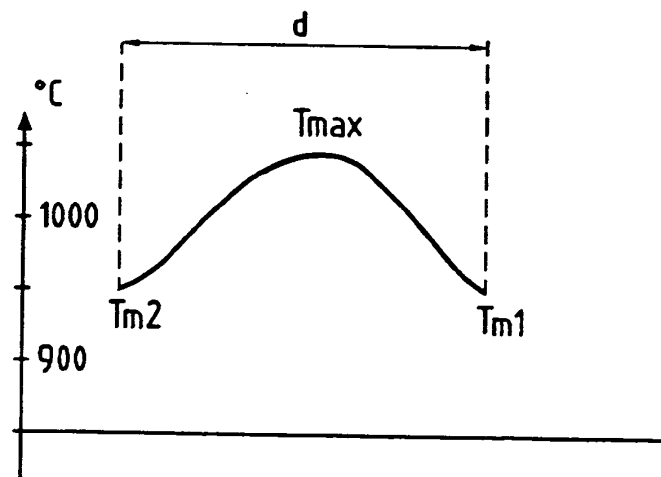


FIG. 3



3/6

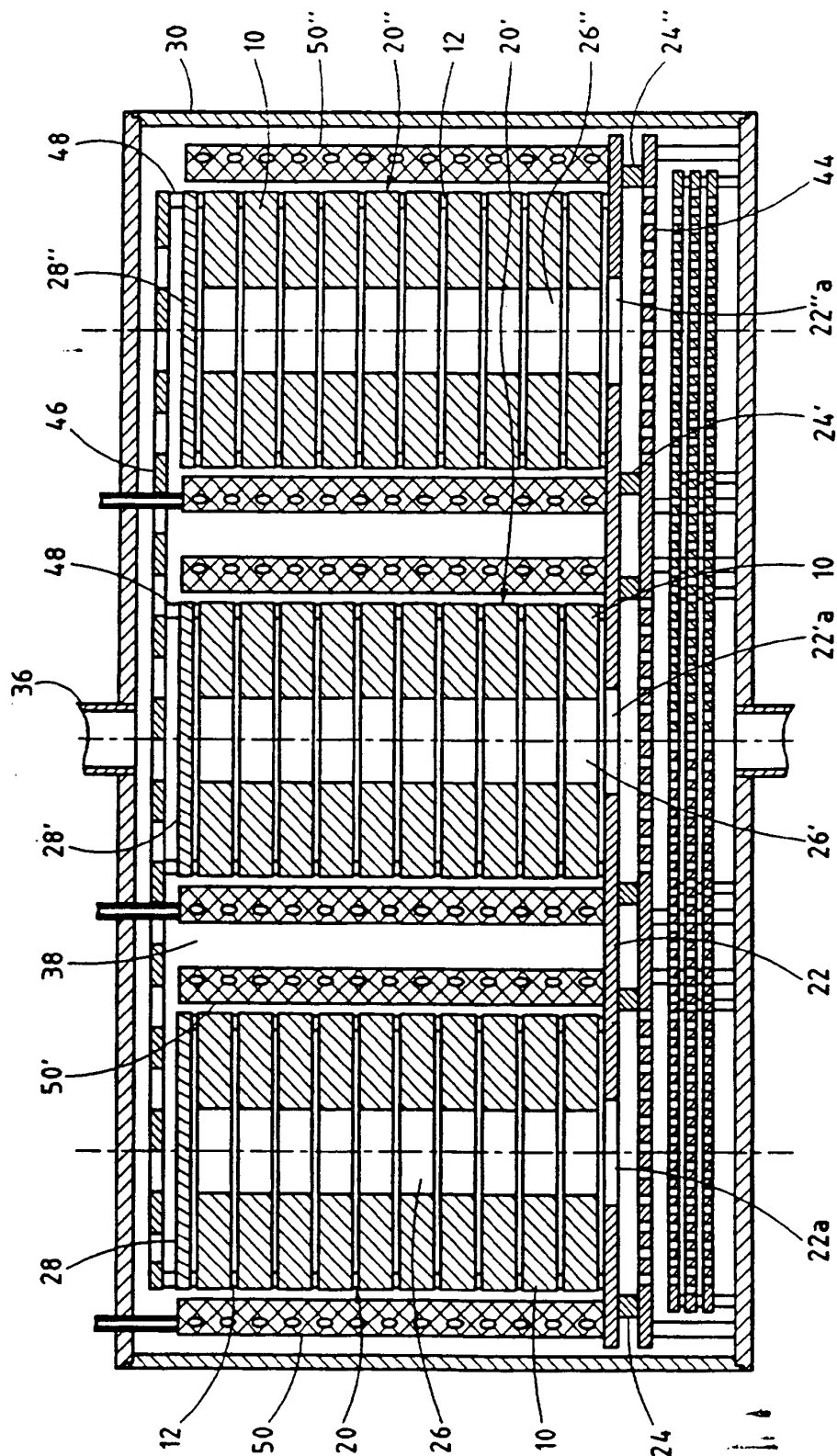


FIG. 4

4/6

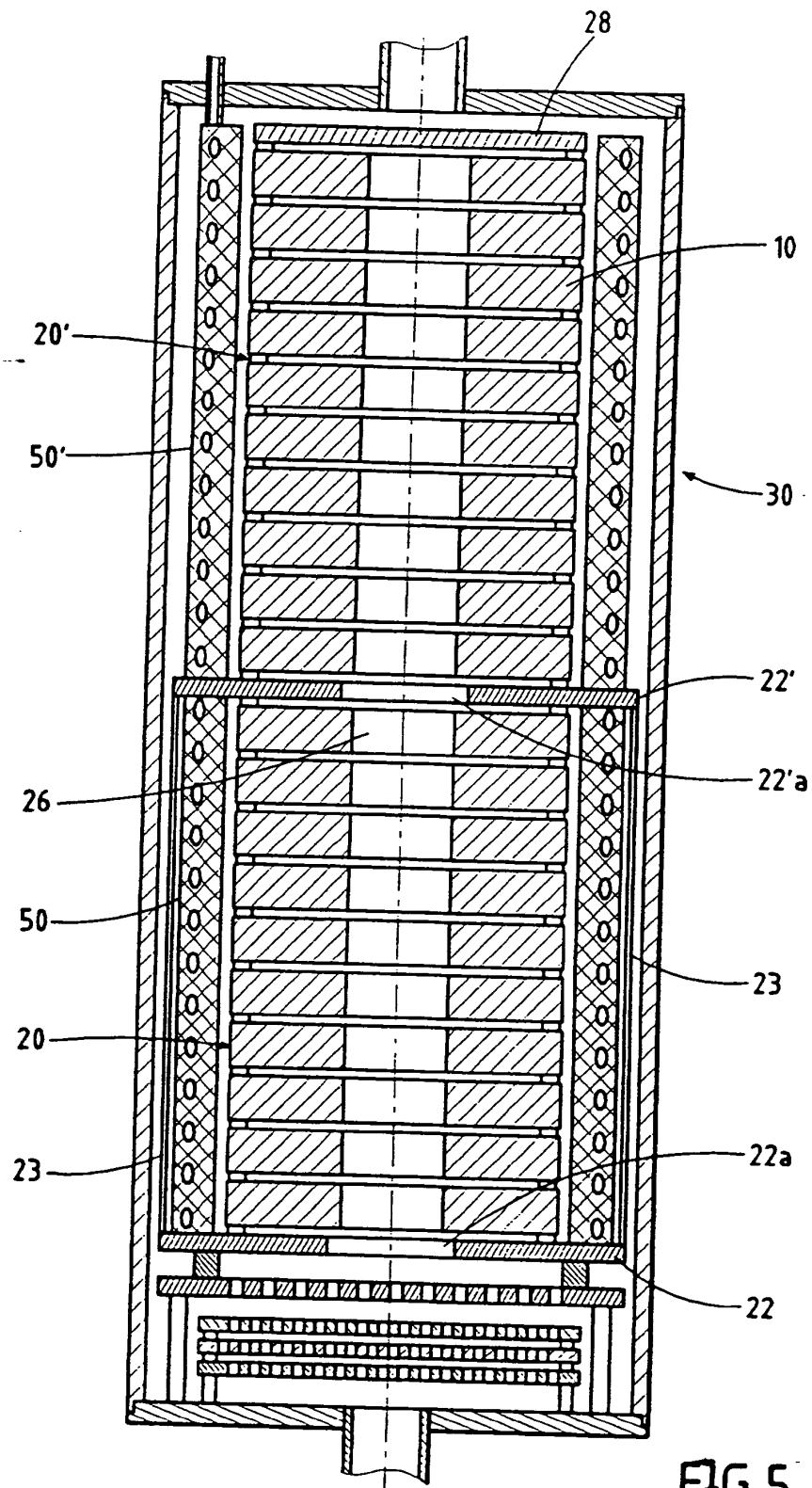


FIG. 5



5/6

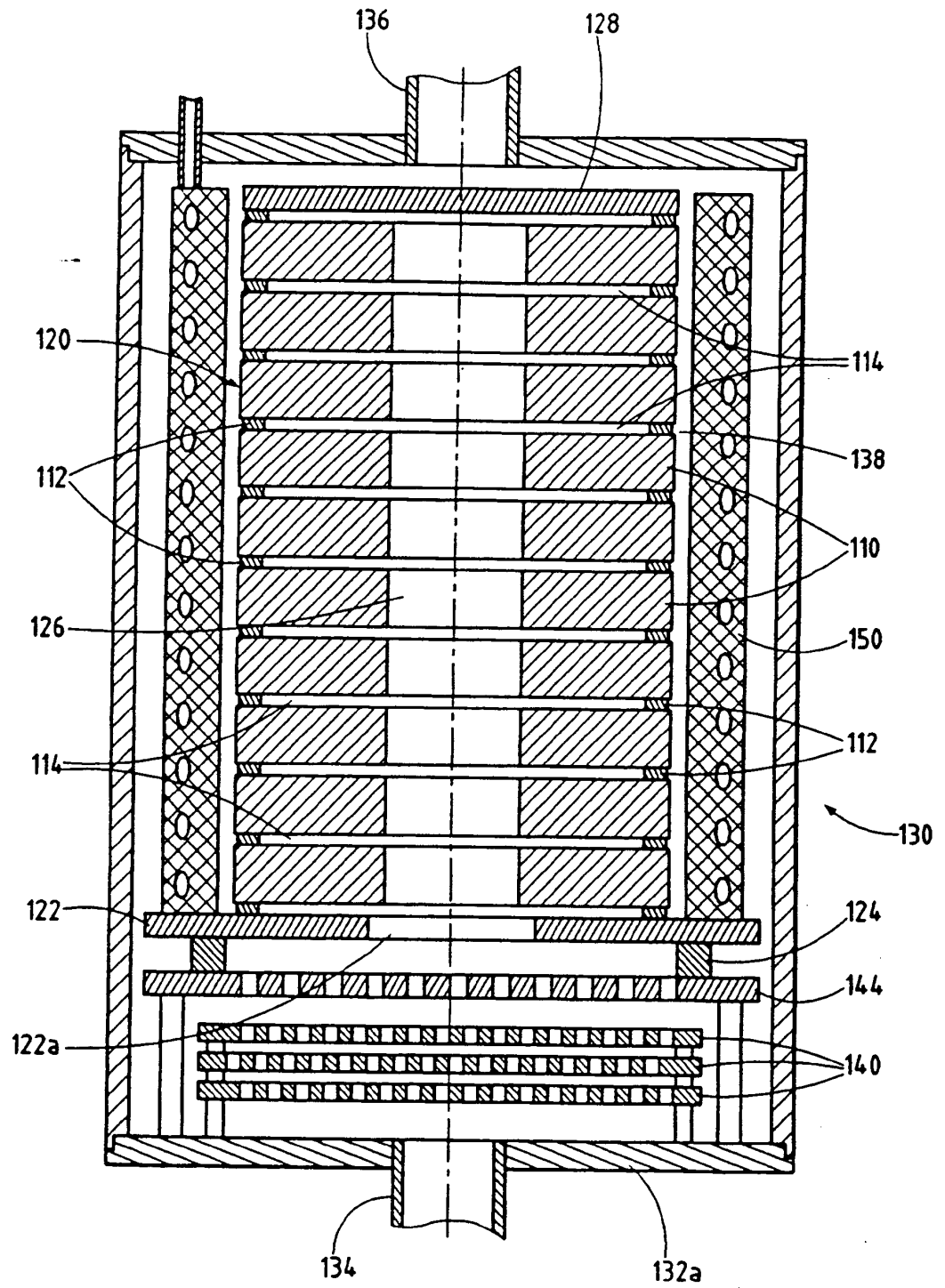


FIG. 6

6/6

FIG. 7

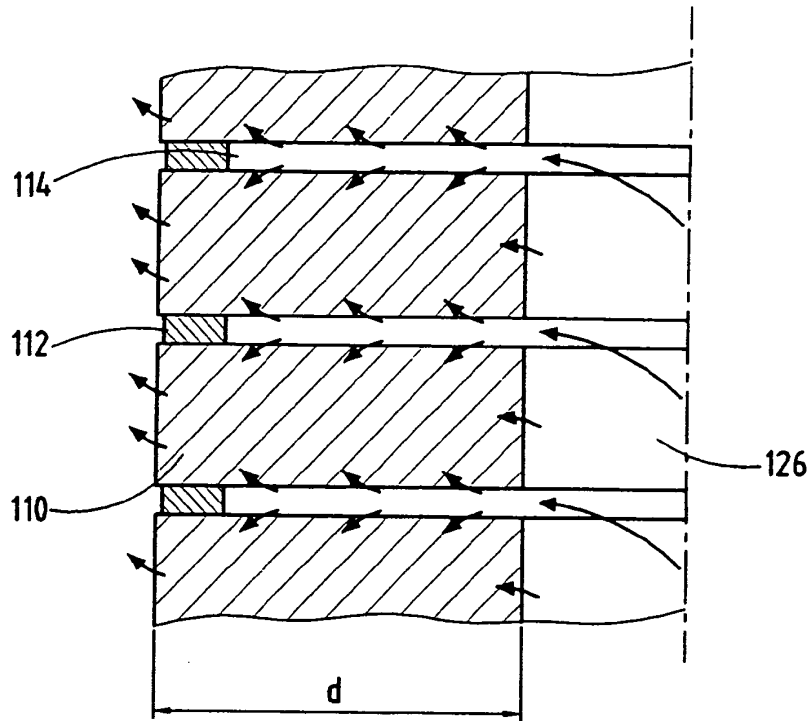
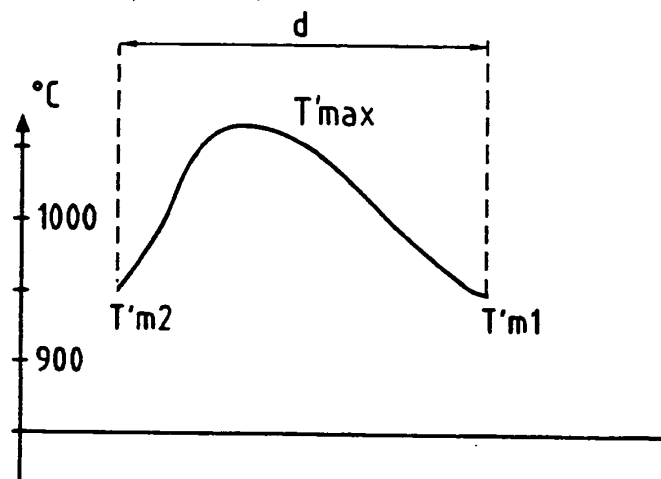


FIG. 8



RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche2754813  
N° d'enregistrement  
nationalFA 536563  
FR 9612692

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US 5 348 774 A (GOLEKI ET AL.) * le document en entier *	1-17
D,A	WO 95 11869 A (SOCIÉTÉ EUROPÉENNE DE PROPULSION)  * revendications 1-4 * * page 4, ligne 34 - page 8, ligne 32 * * figure 4 *	1-3,6, 8-10, 15-17
D,A	US 5 480 678 A (RUDOLPH ET AL.) * page 5, ligne 48 - page 6, ligne 51 *	1,13
A	US 5 221 354 A (RIGNEY) * revendication 1 *	1
A	WO 87 04733 A (SOCIÉTÉ EUROPÉENNE DE PROPULSION) * revendications 1-4 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		C04B C23C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
24 Juin 1997		Rigondaud, B
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**